

20.7.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

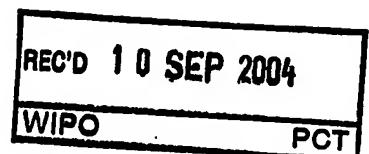
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年11月13日

出願番号  
Application Number: 特願2003-383403  
[ST. 10/C]: [JP2003-383403]

出願人  
Applicant(s): 宇部興産株式会社

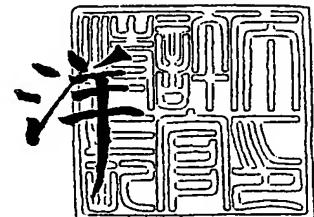


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 YT03Y01KWP  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01M 10/40  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県宇都市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社  
宇部ケミカル工場内  
【氏名】 安部 浩司  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県宇都市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社  
宇部ケミカル工場内  
【氏名】 三好 和弘  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県宇都市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社  
宇部ケミカル工場内  
【氏名】 桑田 孝明  
【特許出願人】  
【識別番号】 000000206  
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社  
【代表者】 常見 和正  
【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-198421  
【出願日】 平成15年 7月17日  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 012254  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

非水溶媒に電解質塩が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液中に0.01～10重量%の二重結合含有化合物および0.01～10重量%の三重結合含有化合物が含有されていることを特徴とする非水電解液。

## 【請求項2】

二重結合含有化合物が、下記一般式(I)、

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、または水素原子を示す。) で表されるビニレンカーボネート誘導体である請求項1記載の非水電解液。

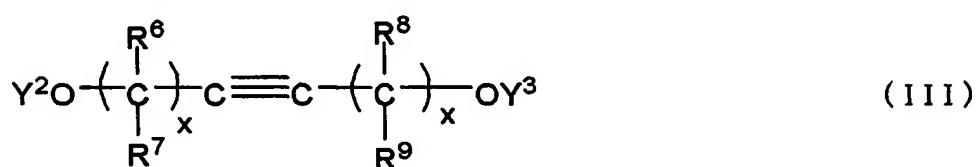
## 【請求項3】

三重結合含有化合物が、下記一般式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、

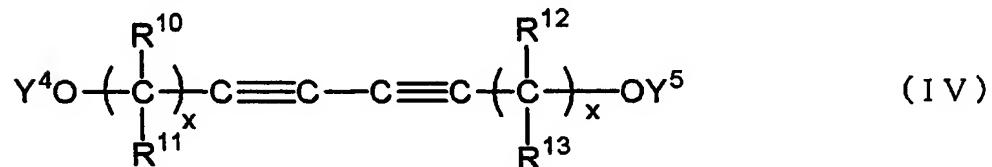
## 【化2】



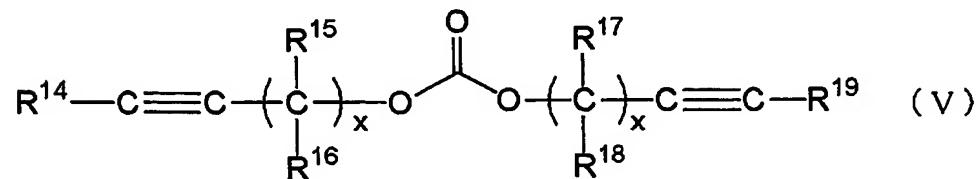
## 【化3】



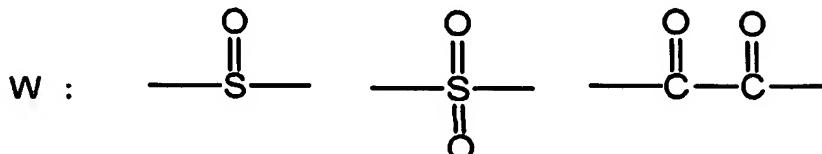
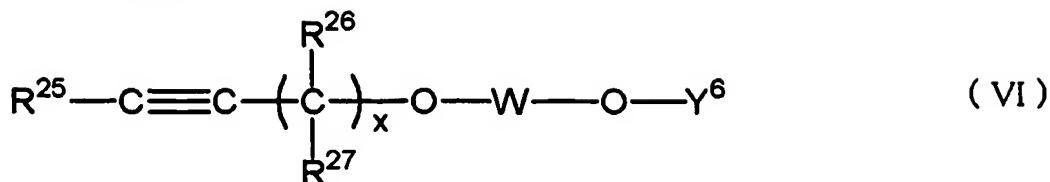
## 【化4】



## 【化5】



## 【化6】



## 【化7】



(式中、R<sup>3</sup>～R<sup>19</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、または水素原子を示す。また、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>とR<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>とR<sup>18</sup>は、互いに結合して炭素数3～6のシクロアルキル基を形成しても良い。式中、Y<sup>1</sup>は、-C OOR<sup>20</sup>、-COR<sup>20</sup>または-SO<sub>2</sub>R<sup>20</sup>、Y<sup>2</sup>は、-COOR<sup>21</sup>、-COR<sup>21</sup>または-SO<sub>2</sub>R<sup>21</sup>、Y<sup>3</sup>は、-COOR<sup>22</sup>、-COR<sup>22</sup>または-SO<sub>2</sub>R<sup>22</sup>、Y<sup>4</sup>は、-COOR<sup>23</sup>、-COR<sup>23</sup>または-SO<sub>2</sub>R<sup>23</sup>、およびY<sup>5</sup>は、-COOR<sup>24</sup>、-COR<sup>24</sup>または-SO<sub>2</sub>R<sup>24</sup>を示し、前記R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、または水素原子を示す。R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>およびR<sup>27</sup>は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、または水素原子を示す。また、R<sup>26</sup>とR<sup>27</sup>は、互いに結合して炭素数3～6のシクロアルキル基を形成しても良い。Wはスルホキシド基、スルホン基、オギザリル基を示し、Y<sup>6</sup>は、炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基を示す。ただし、xは1または2の整数を示す。R<sup>28</sup>は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基を示し、R<sup>29</sup>は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、または水素原子を示す。pは1または2の整数を示す。)で表されるアルキン誘導体である請求項1記載の非水電解液。

## 【請求項4】

正極、負極および非水溶媒に電解質塩が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がリチウムを吸蔵・放出可能な材料であり、該非水電解液中に0.01～10重量%の二重結合含有化合物および0.01～10重量%の三重結合含有化合物が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【請求項5】

正極がアルミニウム箔上に形成された正極合剤層からなり、該正極合剤層の密度が3.2～4.0 g/cm<sup>3</sup>である請求項4記載のリチウム二次電池。

## 【請求項6】

負極が銅箔上に形成された負極合剤層からなり、該負極合剤層の密度が1.3～2.0 g/cm<sup>3</sup>である請求項4記載のリチウム二次電池。

## 【請求項7】

前記リチウムを吸蔵・放出可能な負極材料が、リチウム金属、リチウム合金、炭素材料

、スズ、スズ化合物、ケイ素、ケイ素化合物から選ばれる一種以上である請求項4記載のリチウム二次電池。

【請求項8】

前記炭素材料が、熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維から選ばれる一種以上である請求項7記載のリチウム二次電池。

【請求項9】

負極が格子面(002)の面間隔( $d_{002}$ )が0.340nm以下のグラファイト類である請求項8記載のリチウム二次電池。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたりチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液および負極から構成されており、特に、 $LiCoO_2$ などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。

正極として、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ などを用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に局部的に一部酸化分解することにより、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。

また、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解し、非水電解液溶媒として一般に広く使用されているECにおいても充放電を繰り返す間に一部還元分解が起り、電池性能の低下が起こる。

## 【0004】

このリチウム二次電池の電池特性を向上させるために、特許文献1～2には、ビニレンカーボネートが好適に用いられ、好ましい含有量は特許文献1では溶媒中0.01～1.0volumetric%、特許文献2では溶媒中0.1～5重量%であると記載されている。このような電解液系の特徴は、サイクル寿命の向上が示唆されている。しかしながら、リチウム二次電池の高容量化のために、正極や負極の合剤層の密度を大きくすることが検討されており、例えば、アルミニウム箔上に形成される正極合剤層の密度が3.2～4.0g/cm<sup>3</sup>であったり、銅箔上に形成される負極合剤層の密度が1.0～2.0g/cm<sup>3</sup>の場合には、サイクル数と共に電池内の電解液が液枯れなどの現象を起こし、サイクル寿命の低下を起こすことが分かった。

## 【0005】

【特許文献1】特開平8-45545号公報

【特許文献2】特開平11-185806号公報

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明は、前記のようなリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池に使用できる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0007】

本発明は、非水溶媒に電解質塩が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液中に0.01～1.0重量%の二重結合含有化合物および0.01～1.0

重量%の三重結合含有化合物が含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。

また、本発明は、正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、正極がリチウム複合酸化物を含む材料であり、負極がリチウムを吸蔵・放出可能な材料であり、該非水電解液中に0.01～10重量%の二重結合含有化合物および0.01～10重量%の三重結合含有化合物が含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたりチウム二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明において、該非水電解液中に特定量の二重結合含有化合物と、特定量の三重結合含有化合物を併用することにより得られた非水電解液を高容量としたリチウム二次電池用に使用した場合には、従来の課題であった液枯れの現象が起きることなく、しかもサイクル特性が優れていることが分かった。その作用効果については、明らかではないが、二重結合含有化合物と三重結合含有化合物とを併用することにより、強固な被膜が負極上に形成されるのではないかと推定している。

本発明の具体的な実施の形態を以下に説明する。

【0010】

非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液に含有される二重結合含有化合物として、下記一般式(I)、

【0011】

【化1】



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、または水素原子を示す。)で表されるビニレンカーボネート誘導体が好ましく、例えば、全てメチル基またはエチル基だけのよう同一であってもよく、また、メチル基とエチル基のように異なった置換基であっても良い。

【0012】

前記一般式(I)で表されるビニレンカーボネート誘導体の具体例としては、例えば、ビニレンカーボネート、3-メチルビニレンカーボネート、3-エチルビニレンカーボネート、3-プロピルビニレンカーボネート、3-ブチルビニレンカーボネート、3-tert-ブチルビニレンカーボネート、3,4-ジメチルビニレンカーボネート、3,4-ジエチルビニレンカーボネート、3,4-ジプロピルビニレンカーボネート、3,4-ジブチルビニレンカーボネート、3,4-ジ-tert-ブチルビニレンカーボネート、3-エチル-4-メチルビニレンカーボネート、3-メチル-4-ブチルビニレンカーボネート、3-メチル-4-tert-ブチルビニレンカーボネートなどが挙げられ、特にビニレンカーボネートが最も好ましい。

【0013】

非水電解液中に含有される前記式(I)で表されるビニレンカーボネート誘導体の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して、0.01重量%以上が好ましく、0.05重量%以上がより好ましく、0.1重量%以上が最も好ましい。また、ビニレンカーボネートの含有量は非水電解液の重量に対して10重量%

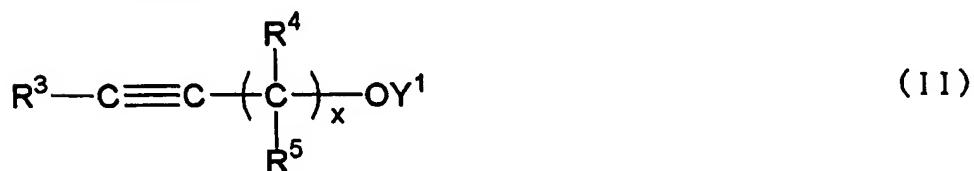
以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、3重量%以下が最も好ましい。

【0014】

また、本発明において、前記ビニレンカーポネート誘導体と共に、三重結合含有化合物が併用されるが、三重結合含有化合物としては、下記一般式 (II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII) で表されるアルキン誘導体が好ましく使用される。

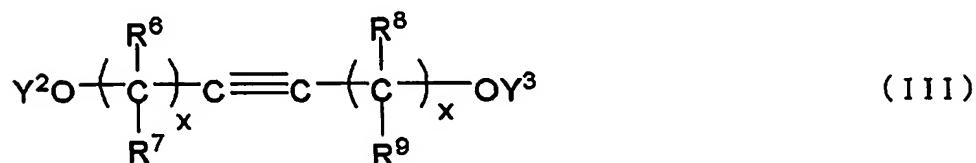
【0015】

【化2】



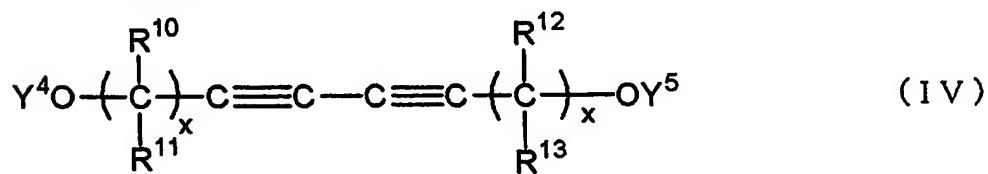
【0016】

【化3】



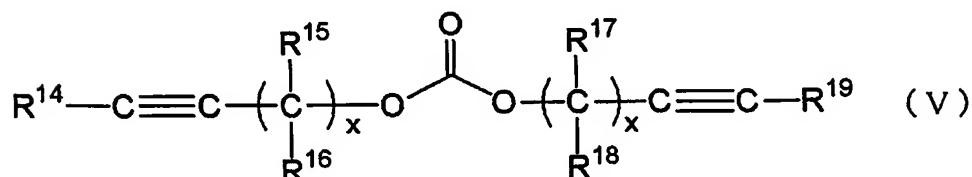
【0017】

【化4】



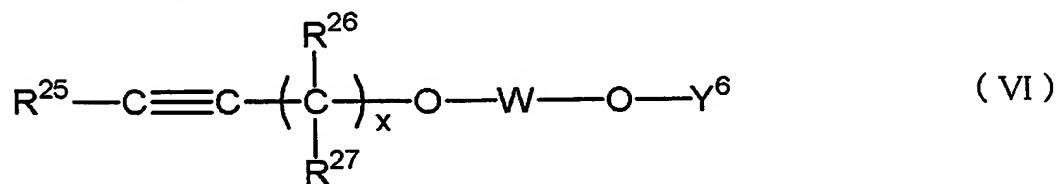
【0018】

【化5】

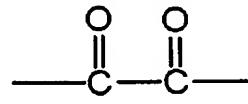
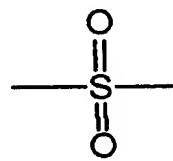
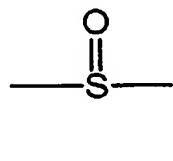


【0019】

【化6】



W :



【0020】

【化7】



(式中、 $R^3 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、または水素原子を示す。また、 $R^4$ と $R^5$ 、 $R^6$ と $R^7$ 、 $R^8$ と $R^9$ 、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{12}$ と $R^{13}$ 、 $R^{15}$ と $R^{16}$ 、 $R^{17}$ と $R^{18}$ は、互いに結合して炭素数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い。式中、 $Y^1$ は、 $-C O O R^{20}$ 、 $-C O R^{20}$ または $-S O_2 R^{20}$ 、 $Y^2$ は、 $-C O O R^{21}$ 、 $-C O R^{21}$ または $-S O_2 R^{21}$ 、 $Y^3$ は、 $-C O O R^{22}$ 、 $-C O R^{22}$ または $-S O_2 R^{22}$ 、 $Y^4$ は、 $-C O O R^{23}$ 、 $-C O R^{23}$ または $-S O_2 R^{23}$ 、および $Y^5$ は、 $-C O O R^{24}$ 、 $-C O R^{24}$ または $-S O_2 R^{24}$ を示し、前記 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ および $R^{24}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、または水素原子を示す。 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ および $R^{27}$ は、それぞれ独立して炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、または水素原子を示す。また、 $R^{26}$ と $R^{27}$ は、互いに結合して炭素数3～6のシクロアルキル基を形成していても良い。Wはスルホキシド基、スルホン基、オギザリル基を示し、 $Y^6$ は、炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基を示す。ただし、 $x$ は1または2の整数を示す。 $R^{28}$ は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基を示し、 $R^{29}$ は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、または水素原子を示す。pは1または2の整数を示す。)

【0021】

前記一般式 (II) で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、 $Y^1 = -C O O R^{20}$ の場合、2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、1-メチル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 =$ メチル基、 $R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、2-プロピニルエチルカーボネート [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ エチル基、 $x = 1$ ]、2-プロピニルブロピルカーボネート [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ ブロピル基、 $x = 1$ ]、2-プロピニルブチルカーボネート [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ ブチル基、 $x = 1$ ]、2-プロピニルフェニルカーボネート [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ フェニル基、 $x = 1$ ]、2-プロピニルシクルヘキシルカーボネート [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^0 =$ シクロヘキシル基、 $x = 1$ ]、2-ブチニルメチルカーボネート [ $R^3 =$ メチル基、 $R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、3-ブチニルメチルカーボネート [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 2$ ]、2-ペンチニルメチルカーボネート [ $R^3 =$ エチル基、 $R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、1-メチル-2-ブチニルメチルカーボネート [ $R^3 = R^4 =$ メチル基、 $R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、1, 1-ジメチル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 = R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、1, 1-ジエチル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 = R^5 =$ エチル基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、1, 1-エチルメチル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 =$ エチル基、 $R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、1, 1-イソブチルメチル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 =$ イソブチル基、 $R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、1, 1-ジメチル-2-ブチニルメチルカーボネート [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、1, 1-ジエチルシクロヘキシルメチルカーボネート [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4$ と $R^5$ が結合=ペンタメチレン基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、1, 1-フェニルメチル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 =$ フェニル基、 $R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、1, 1-ジフェニル-2-プロピニルメチルカーボネート [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 = R^5 =$ フェニル基、 $R^{20} =$ メチ

ル基、 $x = 1$ ]、1, 1-ジメチル-2-プロピニルエチルカーボネート [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 = R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ エチル基、 $x = 1$ ] などが挙げられる。 $Y^1 = -COR^2$  の場合、ギ酸2-プロピニル [ $R^3 = R^4 = R^5 = R^{20} =$ 水素原子、 $x = 1$ ]、ギ酸1-メチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 =$ メチル基、 $R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ 水素原子、 $x = 1$ ]、酢酸2-プロピニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、酢酸1-メチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 =$ メチル基、 $R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、プロピオン酸2-プロピニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ エチル基、 $x = 1$ ]、酪酸2-プロピニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ プロピル基、 $x = 1$ ]、安息香酸2-プロピニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ フェニル基、 $x = 1$ ]、シクロヘキシカルボン酸2-プロピニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ シクロヘキシル基、 $x = 1$ ]、ギ酸2-ブチニル [ $R^3 =$ メチル基、 $R^4 = R^5 = R^{20} =$ 水素原子、 $x = 1$ ]、ギ酸3-ブチニル [ $R^3 = R^4 = R^5 = R^{20} =$ 水素原子、 $x = 2$ ]、ギ酸2-ペンチニル [ $R^3 =$ エチル基、 $R^4 = R^5 = R^{20} =$ 水素原子、 $x = 1$ ]、ギ酸1-メチル-2-ブチニル [ $R^3 = R^4 =$ メチル基、 $R^5 = R^{20} =$ 水素原子、 $x = 1$ ]、ギ酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 = R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ 水素原子、 $x = 1$ ]、ギ酸1, 1-ジエチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 = R^5 =$ エチル基、 $R^{20} =$ 水素原子、 $x = 1$ ]、ギ酸1, 1-エチルメチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 =$ エチル基、 $R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ ギ酸、 $x = 1$ ]、ギ酸1, 1-イソブチルメチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 =$ イソブチル基、 $R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ 水素原子、 $x = 1$ ]、ギ酸1, 1-ジメチル-2-ブチニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ 水素原子、 $x = 1$ ]、ギ酸1-エチニルシクロヘキシル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4$  と  $R^5$  が結合=ペンタメチレン基、 $R^{20} =$ 水素原子、 $x = 1$ ]、ギ酸1, 1-フェニルメチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 =$ フェニル基、 $R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ 水素原子、 $x = 1$ ]、ギ酸1, 1-ジフェニル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 = R^5 =$ フェニル基、 $R^{20} =$ 水素原子、 $x = 1$ ]、酢酸2-ブチニル [ $R^3 =$ メチル基、 $R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、酢酸3-ブチニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 2$ ]、酢酸2-ペンチニル [ $R^3 =$ エチル基、 $R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、酢酸1-メチル-2-ブチニル [ $R^3 = R^4 =$ メチル基、 $R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、酢酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 = R^5 =$ メチル基、 $x = 1$ ]、酢酸1, 1-ジエチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 = R^5 =$ エチル基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、酢酸1, 1-エチルメチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 =$ エチル基、 $R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、酢酸1, 1-イソブチルメチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 =$ イソブチル基、 $R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、酢酸1, 1-ジメチル-2-ブチニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、酢酸1-エチニルシクロヘキシル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4$  と  $R^5$  が結合=ペンタメチレン基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、酢酸1, 1-フェニルメチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 =$ フェニル基、 $R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、酢酸1, 1-ジフェニル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 = R^5 =$ フェニル基、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、プロピオン酸1, 1-ジメチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 = R^5 =$ メチル基、 $R^{20} =$ エチル基、 $x = 1$ ] などが挙げられる。 $Y^1 = -SO_2R^{20}$  の場合、メタンスルホン酸2-プロピニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、メタンスルホン酸1-メチル-2-プロピニル [ $R^3 =$ 水素原子、 $R^4 =$ メチル基、 $R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、エタンスルホン酸2-プロピニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ エチル基、 $x = 1$ ]、プロパンスルホン酸2-プロピニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ プロピル基、 $x = 1$ ]、p-トルエンスルホン酸2-プロピニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} = p$ -トリル基、 $x = 1$ ]、シクロヘキシカルボン酸2-プロピニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ シクロヘキシル基、 $x = 1$ ]、メタンスルホン酸2-ブチニル [ $R^3 =$ メチル基、 $R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、メタンスルホン酸3-ブチニル [ $R^3 = R^4 = R^5 =$ 水素原子、 $R^{20} =$ メチル基、 $x = 1$ ]、

水素原子、 $R^{20}$  = メチル基、 $x = 2$ ]、メタンスルホン酸 2-ベンチニル [ $R^3$  = エチル基、 $R^4 = R^5$  = 水素原子、 $R^{20}$  = メチル基、 $x = 1$ ]、メタンスルホン酸 1-メチル-2-アブチニル [ $R^3 = R^4$  = メチル基、 $R^5$  = 水素原子、 $R^{20}$  = メチル基、 $x = 1$ ]、メタンスルホン酸 1, 1-ジメチル-2-プロピニル [ $R^3$  = 水素原子、 $R^4 = R^5$  = メチル基、 $R^{20}$  = メチル基、 $x = 1$ ]、メタンスルホン酸 1, 1-ジエチル-2-プロピニル [ $R^3$  = 水素原子、 $R^4 = R^5$  = エチル基、 $R^{20}$  = メチル基、 $x = 1$ ]、メタンスルホン酸 1, 1-エチルメチル-2-プロピニル [ $R^3$  = 水素原子、 $R^4$  = エチル基、 $R^5$  = メチル基、 $R^{20}$  = メチル基、 $x = 1$ ]、メタンスルホン酸 1, 1-イソブチルメチル-2-プロピニル [ $R^3$  = 水素原子、 $R^4$  = イソブチル基、 $R^5$  = メチル基、 $R^{20}$  = メチル基、 $x = 1$ ]、メタンスルホン酸 1, 1-ジメチル-2-ブチニル [ $R^3 = R^4 = R^5$  = メチル基、 $R^{20}$  = メチル基、 $x = 1$ ]、メタンスルホン酸 1-エチニルシクロヘキシル [ $R^3$  = 水素原子、 $R^4$  と  $R^5$  が結合 = ベンタメチレン基、 $R^{20}$  = メチル基、 $x = 1$ ]、メタンスルホン酸 1, 1-フェニルメチル-2-プロピニル [ $R^3$  = 水素原子、 $R^4$  = フェニル基、 $R^5$  = メチル基、 $R^{20}$  = メチル基、 $x = 1$ ]、メタンスルホン酸 1, 1-ジフェニル-2-プロピニル [ $R^3$  = 水素原子、 $R^4 = R^5$  = フェニル基、 $R^{20}$  = メチル基、 $x = 1$ ]、エタンスルホン酸 1, 1-ジメチル-2-プロピニル [ $R^3$  = 水素原子、 $R^4 = R^5$  = メチル基、 $R^{20}$  = エチル基、 $x = 1$ ] などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

100221

前記一般式 (I I I) で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、 $Y^2 = -C O O R^{21}$  および  $Y^3 = -C O O R^{22}$  の場合、2-ブチン-1, 4-ジオール ジメチルカルボネート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9 =$  水素原子、 $R^{21} = R^{22} =$  メチル基、 $x = 1$ ]、2-ブチン-1, 4-ジオール ジエチルカルボネート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9 =$  水素原子、 $R^21 = R^{22} =$  エチル基、 $x = 1$ ]、3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジメチルジカルボネート [ $R^6 = R^8 =$  メチル基、 $R^7 = R^9 =$  水素原子、 $R^{21} = R^{22} =$  メチル基、 $x = 1$ ]、3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジエチルジカルボネート [ $R^6 = R^8 =$  メチル基、 $R^7 = R^9 =$  水素原子、 $R^{21} = R^{22} =$  エチル基、 $x = 1$ ]、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジメチルジカルボネート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9 =$  メチル基、 $R^{21} = R^{22} =$  メチル基、 $x = 1$ ]、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジエチルジカルボネート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9 =$  メチル基、 $R^{21} = R^{22} =$  エチル基、 $x = 1$ ] などが挙げられる。 $Y^2 = -C O R^{21}$  および  $Y^3 = -C O R^{22}$  の場合、2-ブチン-1, 4-ジオール ジホルメート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9 = R^{21} = R^{22} =$  水素原子、 $x = 1$ ]、2-ブチン-1, 4-ジオール ジアセテート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9 =$  水素原子、 $R^{21} = R^{22} =$  メチル基、 $x = 1$ ]、2-ブチン-1, 4-ジオール ジプロピオネート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9 =$  水素原子、 $R^{21} = R^{22} =$  エチル基、 $x = 1$ ]、3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジホルメート [ $R^6 = R^8 =$  メチル基、 $R^7 = R^9 = R^{21} = R^{22} =$  水素原子、 $x = 1$ ]、3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジアセテート [ $R^6 = R^8 =$  メチル基、 $R^7 = R^9 =$  水素原子、 $R^{21} = R^{22} =$  メチル基、 $x = 1$ ]、3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジプロピオネート [ $R^6 = R^8 =$  メチル基、 $R^7 = R^9 =$  水素原子、 $R^{21} = R^{22} =$  エチル基、 $x = 1$ ]、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジホルメート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9 =$  メチル基、 $R^{21} = R^{22} =$  水素原子、 $x = 1$ ]、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジアセテート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9 =$  メチル基、 $R^{21} = R^{22} =$  メチル基、 $x = 1$ ]、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジプロピオネート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9 =$  メチル基、 $R^{21} = R^{22} =$  エチル基、 $x = 1$ ] などが挙げられる。 $Y^2 = -S O_2 R^{21}$  および  $Y^3 = -S O_2 R^{22}$  の場合、2-ブチン-1, 4-ジオール ジメタンスルホネート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9 =$  水素原子、 $R^{21} = R^{22} =$  メチル基、 $x = 1$ ]、2-ブチン-1, 4-ジオール ジエタンスルホネート [ $R^6 = R^7 = R^8 = R^9 =$  水素原子、 $R^{21} = R^{22} =$  エチル基、 $x = 1$ ]、3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジメタンスルホネート [ $R^6 = R^8 =$  メチル基、 $R^7 = R^9 =$  水素原子、 $R^{21} = R^{22} =$  メチル基、 $x = 1$ ]、3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジエタンスルホネート [ $R^6 = R^8 =$  メチル基、 $R^7 = R^9 =$  水素原子、 $R^{21} = R^{22} =$  エチル基、 $x = 1$ ] などが挙げられる。

=水素原子、 $R^{21}=R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ ]、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジメタンスルホネート [ $R^6=R^7=R^8=R^9$ =メチル基、 $R^{21}=R^{22}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール ジエタンスルホネート [ $R^6=R^7=R^8=R^9$ =メチル基、 $R^{21}=R^{22}$ =エチル基、 $x=1$ ] などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

## 【0023】

前記一般式 (IV) で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、 $Y^4=-CO$   $OR^{23}$  および  $Y^5=-COOR^{24}$  の場合、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジメチルジカーボネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジエチルジカーボネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ ]、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジメチルジカーボネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジエチルジカーボネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ ] などが挙げられる。 $Y^4=-COR^{23}$  および  $Y^5=-COR^{24}$  の場合、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジホルメート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{23}=R^{24}$ =水素原子、 $x=1$ ]、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジアセテート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジプロピオネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ ]、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジホルメート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =水素原子、 $x=1$ ]、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジアセテート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジプロピオネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ ] などが挙げられる。 $Y^4=-SO_2R^{23}$  および  $Y^5=-SO_2R^{24}$  の場合、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジメタンスルホネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール ジエタンスルホネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =水素原子、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ ]、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジメタンスルホネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =メチル基、 $x=1$ ]、2, 7-ジメチル-3, 5-オクタジイン-2, 7-ジオール ジエタンスルホネート [ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}$ =メチル基、 $R^{23}=R^{24}$ =エチル基、 $x=1$ ] などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

## 【0024】

前記一般式 (V) で表されるアルキン誘導体の具体例としては、例えば、ジプロパルギルカーボネート [ $R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}$ =水素原子、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-2-プロピニル) カーボネート [ $R^{14}=R^{16}=R^{18}=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}=R^{17}$ =メチル基、 $x=1$ ]、ジ(2-ブチニル) カーボネート [ $R^{14}=R^{19}$ =メチル基、 $R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}$ =水素原子、 $x=1$ ]、ジ(3-ブチニル) カーボネート [ $R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}$ =水素原子、 $x=2$ ]、ジ(2-ペンチニル) カーボネート [ $R^{14}=R^{19}$ =エチル基、 $R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}$ =水素原子、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-2-ブチニル) カーボネート [ $R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{19}$ =メチル基、 $R^{17}=R^{18}$ =水素原子、 $x=1$ ]、2-プロピニル 2-ブチニルカーボネート [ $R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}$ =メチル基、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジメチル-2-ブロピニル) カーボネート [ $R^{14}=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}$ =メチル基、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジエチル-2-ブロピニル) カーボネート [ $R^{14}=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}$ =エチル基、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-エチルメチル-2-ブロピニル) カーボネート [ $R^{14}=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}=R^{16}=R^{17}$ =エチル基、 $R^{16}=R^{18}$ =メチル基、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-イソブチルメチル-2-ブロピニル) カーボネート [ $R^{14}$

$=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}=R^{17}$ =イソブチル基、 $R^{16}=R^{18}$ =メチル基、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジメチル-2-ブチニル)カーボネート [ $R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}$ =メチル基、 $x=1$ ]、ジ(1-エチニルシクロヘキシル)カーボネート [ $R^{14}=R^{19}$ =水素原子、 $R^{15}$ と $R^{16}$ が結合=ペンタメチレン基、 $R^{17}$ と $R^{18}$ が結合=ペンタメチレン基、 $x=1$ ]が挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

## 【0025】

前記一般式(VI)で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、Wがスルホキシド基の場合、ジ(2-プロピニル)サルファイト [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=2$ -プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-2-プロピニル)サルファイト [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =メチル基、 $R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=1$ -メチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ(2-ブチニル)サルファイト [ $R^{25}$ =メチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=2$ -ブチニル基、 $x=1$ ]、ジ(3-ブチニル)サルファイト [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=3$ -ブチニル基、 $x=2$ ]、ジ(2-ペンチニル)サルファイト [ $R^5$ =エチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=2$ -ペンチニル基、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-2-ブチニル)サルファイト [ $R^{25}=R^{26}=メチル基、R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=1$ -メチル-2-ブチニル基、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)サルファイト [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1, 1$ -ジメチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ(1-エチル-1-メチル-2-プロピニル)サルファイト [ $R^{25}=水素原子、R^{26}=エチル基、R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1, 1$ -ジエチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ(1-エチル-1-メチル-2-ブチニル)サルファイト [ $R^{25}=水素原子、R^{26}=エチル基、R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1-エチル-1-メチル-2-ブチニル基、x=1$ ]、ジ(1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル)サルファイト [ $R^{25}=水素原子、R^{26}=イソブチル基、R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル基、x=1$ ]、ジ(1, 1-ジメチル-2-ブチニル)サルファイト [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1, 1$ -ジメチル-2-ブチニル基、 $x=1$ ]、ジ(1-エチニルシクロヘキシル)サルファイト [ $R^{25}=水素原子、R^{26}$ と $R^{27}$ が結合=ペンタメチレン基、 $Y^6=1-エチニルシクロヘキシル基、x=1$ ]、ジ(1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル)サルファイト [ $R^{25}=水素原子、R^{26}$ =フェニル基、 $R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル基、x=1$ ]、ジ(1, 1-ジフェニル-2-プロピニル)サルファイト [ $R^{25}=水素原子、R^{26}=R^{27}$ =フェニル基、 $Y^6=1, 1$ -ジフェニル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、メチル 2-プロピニルサルファイト [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=メチル基、x=1$ ]、メチル 1-メチル-2-プロピニルサルファイト [ $R^{25}=水素原子、R^{26}=メチル基、R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=メチル基、x=1$ ]、エチル 2-プロピニルサルファイト [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=エチル基、x=1$ ]、フェニル 2-プロピニルサルファイト [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=フェニル基、x=1$ ]、シクロヘキシル 2-プロピニルサルファイト [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=シクロヘキシル基、x=1$ ]などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

## 【0026】

前記一般式(VI)で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、Wがスルホン基の場合、ジ(2-プロピニル)サルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=2$ -プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-2-プロピニル)サルフェート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =メチル基、 $R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=1$ -メチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ(2-ブチニル)サルフェート [ $R^{25}$ =メチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=2$ -ブチニル基、 $x=1$ ]、ジ(3-ブチニル)サルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=3$ -ブチニル基、 $x=2$ ]、ジ(2-ペンチニル)サルフェート [ $R^5$ =エチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=2$ -ペンチニル基、 $x=1$ ]、ジ(1-メチル-2-ブチニル)サルフェート [ $R^{25}=R^{26}$ =メチル基、 $R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=1$ -メチル-2-ブチニル基、 $x=1$ ]、ジ(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)サルフェー

ト [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$ 、1-ジメチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ (1, 1-ジエチル-2-プロピニル) サルフェート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =エチル基、 $Y^6=1$ 、1-ジエチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ (1-エチル-1-メチル-2-プロピニル) サルフェート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =エチル基、 $R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$ -エチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ (1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル) サルフェート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =イソブチル基、 $R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$ -イソブチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ (1, 1-ジメチル-2-ブチニル) サルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$ 、1-ジメチル-2-ブチニル基、 $x=1$ ]、ジ (1-エチニルシクロヘキシル) サルフェート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ と $R^{27}$ が結合=ペンタメチレン基、 $Y^6=1$ -エチニルシクロヘキシル基、 $x=1$ ]、ジ (1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル) サルフェート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =フェニル基、 $R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$ -メチル-1-フェニル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ (1, 1-ジフェニル-2-プロピニル) サルフェート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =フェニル基、 $Y^6=1$ 、1-ジフェニル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、メチル 2-プロピニルサルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =メチル基、 $x=1$ ]、メチル 1-メチル-2-プロピニルサルフェート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =メチル基、 $R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =メチル基、 $x=1$ ]、エチル 2-プロピニルサルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =エチル基、 $x=1$ ]、フェニル 2-プロピニルサルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =フェニル基、 $x=1$ ]、シクロヘキシル 2-プロピニルサルフェート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =シクロヘキシル基、 $x=1$ ] などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

## 【0027】

前記一般式 (V I) で表されるアルキン誘導体の具体例として、例えば、Wがオギザリル基の場合、ジ (2-プロピニル) オギザレート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=2$ -プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ (1-メチル-2-プロピニル) オギザレート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =メチル基、 $R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=1$ -メチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ (2-ブチニル) オギザレート [ $R^{25}$ =メチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=2$ -ブチニル基、 $x=1$ ]、ジ (3-ブチニル) オギザレート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=3$ -ブチニル基、 $x=2$ ]、ジ (2-ペンチニル) オギザレート [ $R^{25}$ =エチル基、 $R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=2$ -ペンチニル基、 $x=1$ ]、ジ (1-メチル-2-ブチニル) オギザレート [ $R^{25}=R^{26}$ =メチル基、 $R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=1$ -メチル-2-ブチニル基、 $x=1$ ]、ジ (1, 1-ジメチル-2-プロピニル) オギザレート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$ 、1-ジメチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ (1, 1-ジエチル-2-プロピニル) オギザレート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =エチル基、 $Y^6=1$ 、1-ジエチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ (1-エチル-1-メチル-2-プロピニル) オギザレート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =エチル基、 $R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$ -エチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ (1-イソブチル-1-メチル-2-プロピニル) オギザレート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =イソブチル基、 $R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$ -イソブチル-1-メチル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ (1, 1-ジメチル-2-ブチニル) オギザレート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$ 、1-ジメチル-2-ブチニル基、 $x=1$ ]、ジ (1-エチニルシクロヘキシル) オギザレート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ と $R^{27}$ が結合=ペンタメチレン基、 $Y^6=1$ -エチニルシクロヘキシル基、 $x=1$ ]、ジ (1-メチル-1-フェニル-2-プロピニル) オギザレート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =フェニル基、 $R^{27}$ =メチル基、 $Y^6=1$ -メチル-1-フェニル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、ジ (1-ジフェニル-2-プロピニル) オギザレート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}=R^{27}$ =フェニル基、 $Y^6=1$ 、1-ジフェニル-2-プロピニル基、 $x=1$ ]、メチル 2-プロピニルオギザレート [ $R^{25}=R^{26}=R^{27}$ =水素原子、 $Y^6$ =メチル基、 $x=1$ ]、メチル 1-メチル-2-プロピニルオギザレート [ $R^{25}$ =水素原子、 $R^{26}$ =メチル基、 $R^{27}$ =水素原子、 $Y^6=$

メチル基、 $x = 1$ ]、エチル 2-プロピニルオキザレート [ $R^{25} = R^{26} = R^{27} =$ 水素原子、 $Y^6 =$ エチル基、 $x = 1$ ]、フェニル 2-プロピニルオキザレート [ $R^{25} = R^{26} = R^{27} =$ 水素原子、 $Y^6 =$ フェニル基、 $x = 1$ ]、シクロヘキシル 2-プロピニルオキザレート [ $R^{25} = R^{26} = R^{27} =$ 水素原子、 $Y^6 =$ シクロヘキシル基、 $x = 1$ ] などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

## 【0028】

前記一般式 (VII) で表されるアルキン誘導体の具体例としては、例えば、2-ベンチン [ $R^{28} =$ メチル基、 $R^{29} =$ エチル基、 $p = 1$ ]、1-ヘキシン [ $R^{28} =$ ブチル基、 $R^{29} =$ 水素原子、 $p = 1$ ]、2-ヘキシン [ $R^{28} =$ プロピル基、 $R^{29} =$ メチル基、 $p = 1$ ]、3-ヘキシン [ $R^{28} = R^{29} =$ エチル基、 $p = 1$ ]、1-ヘプチン [ $R^{28} =$ ベンチル基、 $R^{29} =$ 水素原子、 $p = 1$ ]、1-オクチン [ $R^{28} =$ ヘキシル基、 $R^{29} =$ 水素原子、 $p = 1$ ]、2-オクチン [ $R^{28} =$ メチル基、 $R^{29} =$ ベンチル基、 $p = 1$ ]、4-オクチン [ $R^{28} = R^{29} =$ プロピル基、 $p = 1$ ]、1-デシン [ $R^{28} =$ オクチル基、 $R^{29} =$ 水素原子、 $p = 1$ ]、1-ドデシン [ $R^{28} =$ デシル基、 $R^{29} =$ 水素原子、 $p = 1$ ]、フェニルアセチレン [ $R^{28} =$ フェニル基、 $R^{29} =$ 水素原子、 $p = 1$ ]、1-フェニル-1-プロピン [ $R^{28} =$ フェニル基、 $R^{29} =$ メチル基、 $p = 1$ ]、1-フェニル-1-ブチン [ $R^{28} =$ フェニル基、 $R^{29} =$ エチル基、 $p = 1$ ]、1-フェニル-1-ベンチン [ $R^{28} =$ フェニル基、 $R^{29} =$ プロピル基、 $p = 1$ ]、1-フェニル-1-ヘキシン [ $R^{28} =$ フェニル基、 $R^{29} =$ ブチル基、 $p = 1$ ]、ジフェニルアセチレン [ $R^{28} = R^{29} =$ フェニル基、 $p = 1$ ]、4-エチニルトルエン [ $R^{28} =$ p-トリル基、 $R^{29} =$ 水素原子、 $p = 1$ ]、4-tert-ブチルフェニルアセチレン [ $R^{28} = 4-tert-ブチルフェニル基、R^{29} =$ 水素原子、 $p = 1$ ]、1-エチニル-4-フルオロベンゼン [ $R^{28} =$ p-フルオロフェニル基、 $R^{29} =$ 水素原子、 $p = 1$ ]、1,4-ジエチニルベンゼン [ $R^{28} =$ p-エチニルフェニル基、 $R^{29} =$ 水素原子、 $p = 1$ ]、ジシクロヘキシルアセチレン [ $R^{28} = R^{29} =$ シクロヘキシル基、 $p = 1$ ]、1,4-ジフェニルブタジイン [ $R^{28} = R^{29} =$ フェニル基、 $p = 2$ ]、などが挙げられる。ただし、本発明はこれらの化合物に何ら限定されるものではない。

## 【0029】

前記アルキン誘導体において、前記一般式 (II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII) で表されるアルキン誘導体の含有量は、過度に多いと、電解液の電導度などが変わり電池性能が低下することがあるため、電解液の重量に対して 10 重量% 以下が好ましく、5 重量% 以下がより好ましく、3 重量% 以下が最も好ましい。また、過度に少ないと、十分な被膜が形成されず、期待した電池特性が得られないで、電解液の重量に対して 0.01 重量% 以上が好ましく、0.05 重量% 以上がより好ましく、0.1 重量% が最も好ましい。

## 【0030】

本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC) などの環状カーボネート類や、 $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL)、 $\gamma$ -バレロラクトン (GVL)、 $\alpha$ -アンゲリカラクトン (AGL) などのラクトン類、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルプロピルカーボネート (MPC)、ジプロピルカーボネート (DPC)、メチルブチルカーボネート (MBC)、ジブチルカーボネート (DBC) などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリル、アジポニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸ブチル、ピバリン酸オクチルなどの鎖状エステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、リン酸トリメチルやリン酸トリオクチルなどのリン酸エステル類、1,3-プロパンスルトン、1,4-プロパンスルトン、ジビニルスルホン、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート、グリコールサルファイト、プロピレンサルファイト、グリコールサルフェート、プロピレンサルフェートなどの S=O

含有化合物などが挙げられる。

【0031】

これらの非水溶媒の組み合わせは、例えば、環状カーボネット類と鎖状カーボネット類との組み合わせ、環状カーボネット類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネット類とラクトン類と鎖状エステルとの組み合わせ、環状カーボネット類と鎖状カーボネット類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネット類と鎖状カーボネット類とエーテル類の組み合わせ、環状カーボネット類と鎖状カーボネット類と鎖状エステル類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられるが、環状カーボネット類と鎖状カーボネット類との組み合わせあるいは環状カーボネット類とラクトン類と鎖状エステルとの組み合わせが好ましい。環状カーボネットと鎖状カーボネットの割合は、容量比率で1:9~10:0、好ましくは2:8~7:3とするのがよい。

【0032】

本発明で使用される電解質塩としては、例えば、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>5</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)などの鎖状のアルキル基を含有するリチウム塩や、(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi、(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLiなどの環状のアルキレン鎖を含有するリチウム塩が挙げられる。これらの電解質塩は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質塩が溶解されて使用される濃度は、前記の非水溶媒に対して、通常0.3M以上が好ましく、0.5M以上がより好ましく、0.7M以上が最も好ましい。また、これら電解質塩の濃度は、3M以下が好ましく、2.5M以下がより好ましく、2M以下が最も好ましい。

【0033】

本発明の電解液は、例えば、前記したエチレンカーボネット、プロピレンカーボネット、メチルエチルカーボネットのような非水溶媒を混合し、これに前記の電解質塩を溶解し、前記一般式(I)で表されるビニレンカーボネット誘導体のような二重結合含有化合物および前記一般式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)で表されるアルキン誘導体のような三重結合含有化合物を溶解することにより得られる。

【0034】

また、本発明の非水電解液に、例えば、空気や二酸化炭素を含ませることにより、電解液の分解によるガス発生の抑制や、サイクル特性や保存特性などの電池性能を向上させることができる。

【0035】

本発明において、非水電解液中に二酸化炭素または空気を含有(溶解)させる方法としては、(1)あらかじめ非水電解液を電池内に注液する前に空気または二酸化炭素含有ガスと接触させて含有させる方法、(2)注液後、電池封口前または後に空気または二酸化炭素含有ガスを電池内に含有させる方法のいずれでもよく、またこれらを組み合わせて使用することもできる。空気や二酸化炭素含有ガスは、極力水分を含まないものが好ましく、露点-40℃以下であることが好ましく、露点-50℃以下であることが特に好ましい。

【0036】

さらに、本発明の電解液において、例えば、シクロヘキシルベンゼン、フルオロシクロヘキシルベンゼン化合物(1-フルオロー-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロー-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロー-4-シクロヘキシルベンゼン)、ビフェニル、ターフェニル(o-体、m-体、p-体)、ジフェニルエーテル、2-フルオロジフェニルエーテル、4-ジフェニルエーテル、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン(o-体、m-体、p-体)、2-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル、2,4-ジフルオロアニソール、tert-ブチルベンゼン、1-フルオロー-4-tert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、4-tert-ブチルビフェニル、tert-アミルビフェニル、o-ターフェニルの部分水素化物(1,2-ジシクロヘキシルベンゼ

ン、2-フェニルビシクロヘキシル、1, 2-ジフェニルシクロヘキサン、o-シクロヘキシルビフェニル、以下m-体、p-体の場合も同様)、m-ターフェニルの部分水素化物、p-ターフェニルの部分水素化物等の芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種を非水電解液の重量に対して0.1~5重量%使用することにより過充電時の電池の安全性を確保することができる。

#### 【0037】

2種類以上の芳香族化合物を用いる場合、例えば、ビフェニルおよびシクロヘキシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼンおよびtert-ブチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼンおよびtert-アミルベンゼン、ビフェニルおよびフルオロベンゼン、シクロヘキシルベンゼンおよびフルオロベンゼン、2, 4-ジフルオロアニソールおよびシクロヘキシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼンおよび1-フルオロ-4-tert-ブチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼンおよびフルオロシクロヘキシルベンゼン化合物、フルオロシクロヘキシルベンゼン化合物およびフルオロベンゼン、2, 4-ジフルオロアニソールおよびフルオロシクロヘキシルベンゼン化合物のように組み合わせることができ、上記混合比率(重量比)は50:50~10:90が好ましく、50:50~20:80がより好ましく、50:50~25:75が最も好ましい。中でも、二重結合含有化合物と三重結合含有化合物とを併用する非水電解液系では、前記芳香族化合物のうち1種以上がフッ素置換された芳香族化合物であることが好ましく、フルオロシクロヘキシルベンゼン化合物を含有することがより好ましい。

#### 【0038】

本発明の非水電解液は、二次電池、特にリチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

#### 【0039】

例えば、正極活物質としてはコバルト、マンガン、ニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、Li<sub>1</sub>Co<sub>0</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>1</sub>Ni<sub>0</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1</sub>Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0.01 < x < 1) などが挙げられる。また、Li<sub>1</sub>Co<sub>0</sub>O<sub>2</sub>とLi<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>1</sub>Co<sub>0</sub>O<sub>2</sub>とLi<sub>1</sub>Ni<sub>0</sub>、Li<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とLi<sub>1</sub>Ni<sub>0</sub>のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。以上のように、正極活物質としては、Li<sub>1</sub>Co<sub>0</sub>O<sub>2</sub>、Li<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>1</sub>Ni<sub>0</sub>、のような充電終了後の開回路電圧がLi基準で4.3V以上を示すリチウム複合金属酸化物であり、正極材料として最も好ましくは、CoやNiを含有するリチウム複合金属酸化物を用いることであり、リチウム複合金属酸化物の一部が他元素で置換されていても良い。例えば、Li<sub>1</sub>Co<sub>0</sub>O<sub>2</sub>のCoの一部をSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cuなどで置換されていても良い。

#### 【0040】

正極の導電剤として、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば何でも良い。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッテンブラック、チエンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サマルブラックなどのカーボンブラック類などが挙げられる。また、グラファイト類とカーボンブラック類を適宜混合して用いても良い。導電剤の正極合剤への添加量は、1~10重量%が好ましく、特に2~5重量%が好ましい。

#### 【0041】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体(SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体(NBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などの接着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に圧延して、50℃~250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

## 【0042】

負極は、リチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用され、例えば、リチウム金属、リチウム合金、および炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕、スズ、スズ化合物、ケイ素、ケイ素化合物が使用される。

負極（負極活物質）としては、炭素材料においては、特に、格子面（002）の面間隔（ $d_{002}$ ）が0.340nm以下であることが好ましく、0.335～0.340nmである黒鉛型結晶構造を有するグラファイト類を使用することがより好ましい。これらの負極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの接着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

## 【0043】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。また、電池用セパレータは単層多孔質フィルム及び積層多孔質フィルムのいずれの構成であっても良い。本発明で使用される電池用セパレータは、製造条件によつても異なるが、透気度が50～1000秒/100ccが好ましく、100～800秒/100ccがより好ましく、300～500秒/100ccが最も好ましい。透気度が高すぎるとリチウムイオン伝導性が低下するために電池用セパレータとしての機能が十分でなく、低すぎると機械的強度が低下するので上記範囲とするのが好ましい。また、空孔率は30～60%が好ましく、35～55%がより好ましく、40～50%が最も好ましい。特に空孔率をこの範囲とすると、電池の容量特性が向上するので好ましい。さらに、電池用セパレータの厚みはできるだけ薄い方がエネルギー密度を高くできるため好ましいが、機械的強度、性能等の両面から5～50μmが好ましく、10～40μmがより好ましく、15～25μmが最も好ましい。

## 【0044】

本発明においては、有効な添加剤の効果を得るために、電極材料層の密度が重要である。特に、アルミニウム箔上に形成される正極合剤層の密度は3.2～4.0g/cm<sup>3</sup>が好ましく、更に好ましくは3.3～3.9g/cm<sup>3</sup>、最も好ましくは3.4～3.8g/cm<sup>3</sup>である。正極合剤密度が4.0g/cm<sup>3</sup>を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる。一方、銅箔上に形成される負極合剤層の密度は1.3～2.0g/cm<sup>3</sup>、更に好ましくは1.4～1.9g/cm<sup>3</sup>、最も好ましくは1.5～1.8g/cm<sup>3</sup>の間である。負極合剤層の密度が2.0g/cm<sup>3</sup>を超えて大きくなると、実質上、作製が困難となる。

## 【0045】

また、本発明における好適な前記正極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は、30～120μm、好ましくは50～100μmであり、前記負極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は、1～100μm、好ましくは3～70μmである。電極材料層の厚みが好適な前記範囲より薄いと、電極材料層での活物質量が低下するために電池容量が小さくなる。一方、その厚さが前記範囲より厚いと、サイクル特性やレート特性が低下するので好ましくない。

## 【0046】

また、リチウム二次電池の構成は特に限定されるものではなく、正極、負極、多孔膜セパレータおよび電解液を有するコイン電池や円筒型電池、角型電池、積層型電池などが一

例として挙げられる。

【0047】

本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が4.2Vより大きい場合にも長期間にわたり、優れたサイクル特性を有しており、特に充電終止電圧が4.3V以上のような場合にも優れたサイクル特性を有している。放電終止電圧は、2.5V以上とすることができる、さらに2.8V以上とすることができる。電流値については特に限定されるものではないが、通常0.1～3Cの定電流放電で使用される。また、本発明におけるリチウム二次電池は、-40℃以上で充放電することができるが、好ましくは0℃以上である。また、100℃以下で充放電することができるが、好ましくは80℃以下である。

【0048】

本発明におけるリチウム二次電池の内圧上昇の対策として、封口版に安全弁を用いることができる。その他、電池缶やガスケットなどの部材に切り込みを入れる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子（過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子の少なくとも1種以上）を備えつけていることが好ましい。

【0049】

本発明におけるリチウム二次電池は必要に応じて複数本を直列および／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには、PTC素子、温度ヒューズ、ヒューズおよび／または電流遮断素子などの安全素子のほか、安全回路（各電池および／または組電池全体の電圧、温度、電流などをモニターし、電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。

【実施例】

【0050】

以下、本発明について、実施例および比較例を挙げてより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0051】

実施例1

〔非水電解液の調製〕

EC:PC:MEC（容量比）=30:5:65の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに非水電解液に対して2-プロピルメチルカーボネートを0.1重量%、ビニレンカーボネートを3重量%となるように加えた。

【0052】

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO<sub>2</sub>（正極活物質）を94重量%、アセチレンブラック（導電剤）を3重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を3重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。格子面(002)の面間隔(d<sub>002</sub>)が0.335nmである黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛（負極活物質）を95重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリエチレン微多孔性フィルムのセパレータ（厚さ20μm）を用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点-60℃の空気を電池内に含有させて18650サイズの円筒電池（直径18mm、高さ65mm）を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置（PTC素子）を設けた。この時、正極の電極密度は、3.5g/cm<sup>3</sup>であり、負極の電極密度は1.6g/cm<sup>3</sup>であった。正極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は70μmであり、負極の電極層の厚さ（集電体片面当たり）は60μmであった。

この18650電池を用いて、高温(60℃)下、2.2A(1C)の定電流で4.2Vまで充電した後、終止電圧4.2Vとして定電圧下に合計3時間充電した。次に2.2

A (1C) の定電流下、終止電圧3.0Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期放電容量 (mA h) は、二重結合含有化合物としてビニレンカーボネットを3重量%含有し、三重結合含有化合物を添加しない1M LiPF<sub>6</sub> - EC/PC/MEC (容量比30/5/65) を非水電解液として用いた場合 (比較例1) とほぼ同等であり、300サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は79.2%であった。18650電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0053】

##### 実施例2～4

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネットを非水電解液に対して、それぞれ0.5重量%、1重量%、5重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0054】

##### 実施例5

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネットおよびビニレンカーボネットを非水電解液に対して、それぞれ1重量%、0.1重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0055】

##### 実施例6

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネットおよびビニレンカーボネットを非水電解液に対して、それぞれ1重量%、5重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0056】

##### 実施例7

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネットに代えて、メタンスルホン酸2-プロピニルを非水電解液に対して1重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0057】

##### 実施例8

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネットに代えて、2-ブチニル、4-ジオールジメチルカーボネットを非水電解液に対して1重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0058】

##### 実施例9

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネットに代えて、2-ブチニル、4-ジオールジメタンスルホネートを非水電解液に対して1重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0059】

##### 実施例10

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネットに代えて、2,4-ヘキサジイン-1,6-ジオールジメチルジカーボネットを非水電解液に対して1重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

#### 【0060】

##### 実施例11

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、ジプロパルギルカーボネートを非水電解液に対して0.5重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0061】

実施例12

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、ジ(2-プロピニル)サルファイトを非水電解液に対して0.5重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0062】

実施例13

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、ジ(2-プロピニル)オキザレートを非水電解液に対して0.2重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0063】

実施例14

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、フェニルアセチレンを非水電解液に対して0.1重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0064】

実施例15

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートに代えて、メタンスルホン酸2-プロピニルを非水電解液に対して1重量%使用し、正極(正極活物質)として、LiCoO<sub>2</sub>に代えてLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0065】

実施例16

EC:DMC:DEC(容量比)=30:20:50の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>およびLiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>をそれぞれ、0.9M、0.1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに1,3-プロパンスルトン(PS)およびシクロヘキシルベンゼン(CHB)をそれぞれ非水電解液に対して1重量%、2重量%添加し、さらに添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートおよびビニレンカーボネートを非水電解液に対して、それぞれ1重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0066】

実施例17

EC:DMC:DEC(容量比)=30:20:50の非水溶媒を調製し、これに電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにビフェニル(BP)およびシクロヘキシルベンゼン(CHB)をそれぞれ非水電解液に対して0.5重量%、2重量%添加し、さらに添加剤として、ジ(2-プロピニル)サルファイトおよびビニレンカーボネートを非水電解液に対して、それぞれ0.5重量%、1重量%使用したほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0067】

## 実施例 18

EC:DMC:DEC (容量比) = 30:20:50 の非水溶媒を調製し、これに電解質塩として LiPF<sub>6</sub> を 1M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに tert-ブチルベンゼン (TBB) およびシクロヘキシリルベンゼン (CHB) をそれぞれ非水電解液に対して 1 重量% 添加し、さらに添加剤として、ジ (2-プロピニル) サルファイトおよびビニレンカーボネートを非水電解液に対して、それぞれ 0.5 重量%、1 重量% 使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0068】

## 実施例 19

EC:DMC:DEC (容量比) = 30:20:50 の非水溶媒を調製し、これに電解質塩として LiPF<sub>6</sub> を 1M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに tert-アミルベンゼン (TAB) およびシクロヘキシリルベンゼン (CHB) をそれぞれ非水電解液に対して 1 重量% 添加し、さらに添加剤として、ジ (2-プロピニル) サルファイトおよびビニレンカーボネートを非水電解液に対して、それぞれ 0.5 重量%、1 重量% 使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0069】

## 比較例 1

添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートを使用せず、ビニレンカーボネートを非水電解液に対して 3 重量% 使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0070】

## 比較例 2

添加剤として、ビニレンカーボネートを使用せず、2-プロピニルメチルカーボネートを非水電解液に対して 3 重量% 使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

## 【0071】

## 比較例 3

加圧成型条件を代えてアルミニウム箔上に形成された正極合剤層の密度が 3.1 g/cm<sup>3</sup> となるように、塗布、乾燥、加圧成型、加熱処理して得られた正極と、銅箔上に形成された負極合剤層の密度が 1.1 g/cm<sup>3</sup> となるように、塗布、乾燥、加圧成型、加熱処理して得られた負極を使用し、添加剤として、2-プロピニルメチルカーボネートを使用せず、ビニレンカーボネートを非水電解液に対して 3 重量% 使用したほかは、実施例 1 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製した。この 18650 電池を用いて、高温 (60°C) 下、1.6 A (1C) の定電流で 4.2 V まで充電した後、終止電圧 4.2 V として定電圧下合計 3 時間充電した。次に 1.6 A (1C) の定電流下、終止電圧 3.0 V まで放電し、この充放電を繰り返した。円筒電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。この 18650 電池は、比較例 1 の電池よりも正極および負極の電極密度が小さく、電池容量も小さいために、電解液が枯れることなく、電池特性の劣化が少ない。

## 【0072】

## 比較例 4

比較例 3 と同様な正極、負極を使用し、添加剤として、ビニレンカーボネートを使用せず、2-プロピニルメチルカーボネートを非水電解液に対して 3 重量% 使用したほかは、比較例 3 と同様に非水電解液を調製して 18650 サイズの円筒電池を作製し、充放電サ

イクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0073】

【表1】

実施例	正極	化合物	添加量wt%	VO 添加量 wt%	電解液組成(容量比)	初期 放電容量 (相対値)	300サイクル 放電容量 維持率(%)
1	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチルカーボネート	0.1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PO/MEC=30/5/65	1.00	79.2
2	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチルカーボネート	0.5	3	1M LiPF <sub>6</sub> EO/PO/MEC=30/5/65	1.00	82.1
3	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチルカーボネート	1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PO/MEC=30/5/65	1.00	82.5
4	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチルカーボネート	5	3	1M LiPF <sub>6</sub> EO/PC/MEC=30/5/65	1.00	81.1
5	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチルカーボネート	1	0.1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PO/MEC=30/5/65	1.00	78.3
6	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチルカーボネート	1	5	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PO/MEC=30/5/65	1.00	80.1
7	LiCoO <sub>2</sub>	メタンスルホン酸 2-プロピニル	1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PO/MEC=30/5/65	1.00	82.7
8	LiCoO <sub>2</sub>	2-ブチニ-1, 4-ジオールジメチルカーボネート	1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/MEC=30/5/65	1.00	81.3
9	LiCoO <sub>2</sub>	2-ブチニ-1, 4-ジオールジメチル スルホネート	1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PO/MEC=30/5/65	1.00	81.4
10	LiCoO <sub>2</sub>	2, 4-ヘキサジイン -1, 6-ジオールジメチルカーボネート	1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/MEC=30/5/65	1.00	80.3
11	LiCoO <sub>2</sub>	ジプロパルギル カーボネート	0.5	3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/MEC=30/5/65	1.00	80.5
12	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル)サルファイト	0.5	3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/MEC=30/5/65	1.00	82.5
13	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル)オギザレート	0.2	3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/MEC=30/5/65	1.00	81.7
14	LiCoO <sub>2</sub>	フェニルアセチレン	0.1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/MEC=30/5/65	1.00	80.4
15	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	メタンスルホン酸 2-プロピニル	1	3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/MEC=30/5/65	0.87	80.8
16	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチル カーボネート	1	1	0.9M LiPF <sub>6</sub> +0.1M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> EC/DMC/DEC=30/20/50 +PS 1wt%+CHB 2wt%	1.00	82.2
17	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル)サルファイト	0.5	1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC/DEC=30/20/50 +BP 0.5wt%+CHB 2wt%	1.00	81.1
18	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル)サルファイト	0.5	1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC/DEC=30/20/50 +TBB 1wt%+CHB 1wt%	1.00	81.4
19	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル)サルファイト	0.5	1	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC/DEC=30/20/50 +TAB 1wt%+CHB 1wt%	1.00	81.8
比較例							
1	LiCoO <sub>2</sub>	なし	0	3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/MEC=30/5/65	1.00	64.3
2	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチル カーボネート	3	0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/MEC=30/5/65	1.00	65.8
3	LiCoO <sub>2</sub>	なし	0	3	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/MEC=30/5/65	0.73	82.2
4	LiCoO <sub>2</sub>	2-プロピニルメチル カーボネート	3	0	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/MEC=30/5/65	0.73	81.4

【0074】

実施例 20

〔非水電解液の調製〕

EC:MEC(容量比)=30:70の非水溶媒を調製し、これに電解質としてLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに非水電解液に對してジ(2-プロピニル)オギザレートを0.3重量%、ビニレンカーボネートを2重

量%となるように加え、さらに、シクロヘキシルベンゼン (CHB) を1重量%、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン (FCHB) を非水電解液に対して、3重量%となるように加えた。

### 【0075】

#### 【リチウム二次電池の作製および電池特性の測定】

$\text{LiCoO}_2$  (正極活物質) を94重量%、黒鉛 (導電剤) を3重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を3重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。格子面 (002) の面間隔 ( $d_{002}$ ) が0.335 nmである黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛 (負極活物質) を95重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を5重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリエチレン微多孔性フィルムのセバレータ (厚さ 20  $\mu\text{m}$ ) を用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点-60℃の二酸化炭素を電池内に含有させて18650サイズの円筒電池 (直径 18 mm、高さ 65 mm) を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置 (PTC 素子) を設けた。この時、正極の電極密度は、3.5 g/cm<sup>3</sup> であり、負極の電極密度は 1.6 g/cm<sup>3</sup> であった。正極の電極層の厚さ (集電体片面当たり) は 70  $\mu\text{m}$  であり、負極の電極層の厚さ (集電体片面当たり) は 60  $\mu\text{m}$  であった。

この18650電池を用いて、高温 (60℃) 下、2.2 A (1C) の定電流で4.2 Vまで充電した後、終止電圧 4.2 Vとして定電圧下に合計3時間充電した。次に2.2 A (1C) の定電流下、終止電圧 3.0 Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期放電容量 (mA h) は、二重結合含有化合物としてビニレンカーボネートを3重量%含有し、三重結合含有化合物を添加しない1M  $\text{LiPF}_6$ -EC/PC/MEC (容量比 30/5/65) を非水電解液として用いた場合 (比較例1) とほぼ同等であり、300サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は82.5%であった。さらに、サイクル試験を5回繰り返した18650電池を用いて、常温 (20℃) 下、4.2 Vの満充電状態から2.2 A (1C) の定電流で続けて充電することにより過充電試験を行い、電池の表面温度が120℃を越えないことを安全性の基準とした結果、電池の表面温度は120℃以下であった。18650電池の作製条件および電池特性を表2に示す。

### 【0076】

#### 実施例 21

添加剤として、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン (FCHB) に代えてフルオロベンゼン (FB) を非水電解液に対して、4重量%使用したほかは、実施例20と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表2に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

### 【0077】

#### 実施例 22

添加剤として、シクロヘキシルベンゼン (CHB) に代えてフルオロベンゼン (FB) を非水電解液に対して、4重量%使用し、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン (FCHB) を非水電解液に対して、1重量%使用したほかは、実施例20と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表2に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

### 【0078】

#### 実施例 23

添加剤として、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン (FCHB) に代えて2,4-ジフルオロアニソール (DFA) を非水電解液に対して、1重量%使用し、シクロヘキシルベンゼン (CHB) を非水電解液に対して、1.5重量%使用したほかは、実施例

20と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表2に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

【0079】

実施例24

添加剤として、シクロヘキシリベンゼン（CHB）に代えて2,4-ジフルオロアニソール（DFA）を非水電解液に対して、1重量%使用し、1-フルオロー-4-シクロヘキシリベンゼン（FCHB）を非水電解液に対して、2重量%使用したほかは、実施例20と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表2に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

【0080】

実施例25

添加剤として、エチル2-プロピニルオキザレート、ビニレンカーボネート（VC）、シクロヘキシリベンゼン（CHB）および1-フルオロー-4-シクロヘキシリベンゼン（FCHB）に、さらにエチレンサルファイト（ES）を非水電解液に対して、0.4重量%使用したほかは、実施例20と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表2に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

【0081】

実施例26

添加剤として、ジ(2-プロピニル)オキザレート、ジ(2-プロピニル)サルファイト、ビニレンカーボネート（VC）、tert-アミルベンゼン（TAB）および1-フルオロー-4-シクロヘキシリベンゼン（FCHB）を非水電解液に対して、それぞれ0.3重量%、0.3重量%、2重量%、1重量%、3重量%使用したほかは、実施例20と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表2に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

【0082】

実施例27

EC:PC:DMC:DEC(容量比)=30:5:15:50の非水溶媒を調製し、これに電解質としてLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに非水電解液に対してギ酸2-プロピニルを0.5重量%、ビニレンカーボネートを2重量%となるように加えた。

次いで、実施例20と同様に18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表2に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

【0083】

実施例28

ギ酸2-プロピニルに代えて2-ブチニ-1,4-ジオールジホルメートを非水電解液に対して0.5重量%使用したほかは、実施例27と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表2に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

【0084】

実施例29

ギ酸2-プロピニルに代えて2,4-ヘキサジイン-1,6-ジオールジホルメートを非水電解液に対して0.5重量%使用したほかは、実施例27と同様に非水電解液を調製して18650サイズの円筒電池を作製し、充放電サイクルを行った。円筒電池の作製条件および電池特性を表2に示す。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。

## 【0085】

【表2】

実施例	正極	化合物	添加量wt%	VC 添加量 wt%	電解液組成(容量比)	初期 放電容量 (相対値)	300サイクル 放電容量 維持率(%)
20	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル)オギザレート	0.3	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=30/70 +CHB 1wt%+FCHB 3wt%	1.01	82.5
21	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル)オギザレート	0.3	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=30/70 +CHB 1wt%+FB 4wt%	1.01	82.1
22	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル)オギザレート	0.3	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=30/70 +FCHB 1wt%+FB 4wt%	1.01	82.2
23	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル)オギザレート	0.3	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=30/70 +DFA 1wt%+CHB 1.5wt%	1.01	81.5
24	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル)オギザレート	0.3	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=30/70 +DFA 1wt%+FCHB 2wt%	1.01	81.9
25	LiCoO <sub>2</sub>	エチル2-プロピニルオギザレート	0.3	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=30/70 +ES 0.4wt% +CHB 1wt%+FCHB 3wt%	1.01	82.6
26	LiCoO <sub>2</sub>	ジ(2-プロピニル)オギザレート ジ(2-プロピニル)サルファイト	0.3 0.3	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/MEC=30/70 +TAB 1wt%+FCHB 3wt%	1.01	83.2
27	LiCoO <sub>2</sub>	辛酸2-プロピニル	0.5	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DMC/DEC =30/5/15/50	1.00	82.4
28	LiCoO <sub>2</sub>	2-ブチニ-1, 4-ジオールジホルメート	0.5	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DMC/DEC =30/5/15/50	1.00	82.0
29	LiCoO <sub>2</sub>	2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオールジホルメート	0.5	2	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DMC/DEC =30/5/15/50	1.00	81.4

## 【0086】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例は円筒電池に関するものであるが、本発明は角型電池、コイン電池またはラミネート式電池にも適用される。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたりチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 非水溶媒に電解質塩が溶解されているリチウム二次電池用非水電解液において、該非水電解液中に0.01～1.0重量%のビニレンカーボネートのような二重結合含有化合物および0.01～1.0重量%の2-プロピニルメチルカーボネートのような三重結合含有化合物が含有されていることを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-383403
受付番号	50301876476
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年11月18日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年11月13日
-------	-------------

特願2003-383403

出願人履歴情報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 住所変更

住所 山口県宇部市大字小串1978番地の96  
氏名 宇部興産株式会社